



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 56 619 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/18
C 08 K 5/5415

②1 Aktenzeichen: 101 56 619.0
②2 Anmeldetag: 17. 11. 2001
④3 Offenlegungstag: 28. 5. 2003

DE 101 56 619 A 1

⑦1 Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:
Jost, Carsten, Dr., 45770 Marl, DE; Kühnle, Adolf,
Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE; Abbenhuis,
Hendrikus Cornelis Louis, Dr., Nuenen, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane sowie deren Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane durch Umsetzung von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen mit Alkoxysilanen sowie deren Verwendung für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese und Modifizierung von Polymeren.

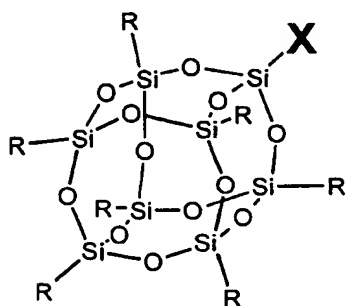
DE 101 56 619 A 1

BEST AVAILABLE COPY

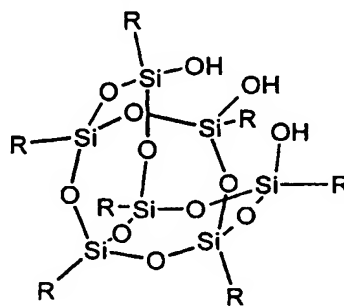
[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane sowie deren Verwendung für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese und Modifizierung von Polymeren.

[0002] Oligomere Silasesquioxane können zur Synthese und Modifizierung von Polymeren mit einem breiten Anwendungsfeld verwendet werden. Die daraus resultierenden Polymere können beispielsweise in Coatings und Klebstoffen, in Formteilen aus Kunststoff, in Fasern oder Verpackungsmaterialien Verwendung finden. Dadurch, dass die Silasesquioxane hinsichtlich ihrer Struktur in einer großen Variationsbreite hergestellt werden können, sind die Eigenschaften der aus Silasesquioxanen herstellbaren bzw. mit ihnen modifizierbaren Polymere über einen großen Bereich beeinflussbar. Zahlreiche thermische und mechanische Eigenschaften von Polymeren lassen sich durch das Blending, Grafting, Aufpropfen, Copolymerisieren bzw. Copolykondensation von Silasesquioxanen verbessern, so sind z. B. hier die verschiedenen Moduli, die Temperaturstabilität, die Haftungseigenschaften gegenüber einer Vielzahl von Werkstoffen, die Oxidationsstabilität und die Kratz- und Reißfestigkeit zu nennen.

[0003] Neuerdings gewinnen metallhaltige Silasesquioxane auch hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Katalysatoren immer mehr an Bedeutung (Chem. Eur. J. 2000, 6, 25–32). Feher et al. (J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1741–8) beschreiben die Synthese von verschiedenartig funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1 (X = funktionelle Gruppe bzw. funktionalisierter Rest, R = Kohlenwasserstoffrest) durch sogenanntes "Corner Capping" der oligomeren Silasesquioxan-Trisilanole der Struktur 2 mit funktionalisierten Trichlorsilanen XSiCl_3 in Gegenwart eines Amins. Dabei entsteht ungünstigerweise die dreifach stöchiometrische Menge an Ammoniumchloriden als Nebenprodukt der Kondensationsreaktion des Trisilanols 2 mit den Trichlorsilanen XSiCl_3 . Außerdem muss aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Trichlorsilane unter striktem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Von Nachteil ist die Verwendung von Trichlorsilanen auch deshalb, da diese Verbindungen in vielen Fällen relativ teuer sind. Die analogen Trialkoxysilane XSi(OR)_3 sind oftmals kostengünstiger als die Trichlorsilane erhältlich.



1



2

[0004] Auch Lichtenhan et al. (US 5484867; Comments Inorg. Chem. 1995, 17, 115–30; Macromolecules 1996, 29, 7302–4; Macromolecules 1995, 28, 8435–7) beschreiben die Synthese von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1 durch Corner Capping der jeweiligen Trisilanol-Vorstufen 2 mit den Trichlorsilan-Bausteinen XSiCl_3 unter Verwendung einer Amin-Base, wodurch über die funktionelle Gruppe X Silanol-, Silan-, Acryl-, Olefin-, Epoxid-, Halogen-, Alkohol-, Amin-, Isocyanat-Funktionen in das oligomere Silasesquioxan-Molekül eingeführt werden können.

[0005] Die bisherigen literaturbekannten Methoden erfordern die ungünstige Verwendung der teuren Trichlorsilan-Bausteine XSiCl_3 unter Verwendung einer Amin-Base (Appl. Organomet. Chem. 1999, 13, 213–26) und ziehen notwendigerweise die aufwendige Abtrennung des entstehenden Ammoniumchloridsalzes nach sich. Das Arbeiten mit Trichlorsilanen erfordert außerdem den strikten Ausschluss von Feuchtigkeit und ist damit ebenfalls sehr aufwendig.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, ein allgemein einsetzbares, effizientes Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane durch Umsetzung unvollständig kondensierter Silasesquioxane mit Alkoxysilanen bereitzustellen. Insbesondere war Aufgabe des vorliegenden Verfahrens, ein einfaches und effizientes Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 1 durch Corner Capping der Trisilanole der Struktur 2 (X = funktionelle Gruppe bzw. funktionalisierter Rest, R = Kohlenwasserstoffrest) bereitzustellen, welches bei der Umsetzung ohne Chlorsilane auskommt.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass funktionalisierte oligomere Silasesquioxane durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen auf einfache Weise hergestellt werden können. Insbesondere lassen sich dabei funktionalisierte Silasesquioxane der Struktur 1 durch Corner Capping von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 2 mit Alkoxysilan-Monomeren XSi(OR)_3 unter Basenkatalyse synthetisieren, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellt. R stellt ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teil-

weise eine Gruppe X dar. R' stellt ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest dar.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden.

[0009] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

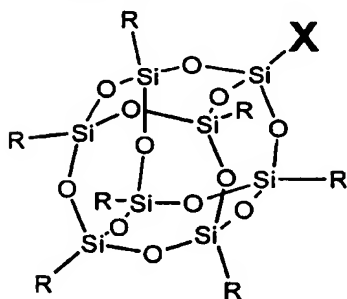
[0010] Die vorliegende Erfindung hat gegenüber den literaturbekannten Methoden, die Chlorsilane als Reagenzien beinhalten, den Vorteil, dass mit Alkoxysilanen kostengünstige Reagenzien zum Einsatz kommen, was die Wirtschaftlichkeit des Syntheseverfahrens für funktionalisierte oligomere Silasesquioxane erhöht. Des weiteren ist ein Arbeiten unter striktem Feuchtigkeitsausschluss ebenso wenig erforderlich wie die Abtrennung und Entsorgung der stöchiometrischen Mengen an Ammoniumchlorid-Salzen, die bei der bisher üblichen Reaktion von Silanolen mit Chlorsilanen, insbesondere Trichlorsilanen XSiCl_3 , und Aminen gebildet werden. Durch die Vermeidung von großen Mengen Ammoniumsalzen kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden werden, dass diese Salze als Abfall kostenintensiv entsorgt werden müssen.

[0011] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist damit ein effizienter, neuartiger Weg zur Herstellung von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen durch basenkatalysiertes Corner Capping unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen eröffnet worden. Die Bereitstellung eines effizienten, kostengünstigen Herstellungsverfahrens für funktionalisierte oligomere Silasesquioxane ist von großer Bedeutung, da diese nicht nur für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen, sondern auch durch Copolymerisation, Aufpfropfen, Grafting und Blending für die Synthese und Modifizierung einer Vielzahl von Polymeren eingesetzt werden können.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass das Verfahren darauf beschränkt sein soll.

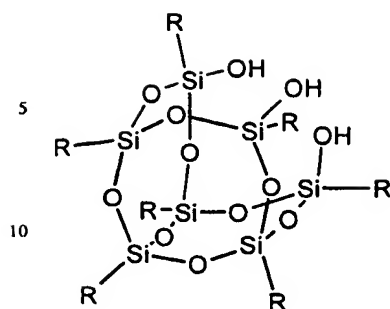
[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane zeichnet sich dadurch aus, dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit Alkoxysilanen unter Basenkatalyse. Als Alkoxysilane werden bevorzugt Verbindungen der Formel $\text{X}_m\text{Si}(\text{OR})_n$ eingesetzt, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, und/oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann, wobei die Reste R' gleich oder unterschiedlich sein können und m und n Werte von 1 bis 3 einnehmen können mit der Maßgabe, dass die Summe aus m und n 4 ergibt. Besonders bevorzugt werden Alkoxysilane der Formel $\text{XSi}(\text{OR})_3$, ganz besonders solche, bei denen X nicht ein Halogen oder ein Hydroxy-, Alkoxy- oder Silyloxyrest darstellt, eingesetzt.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1



1

durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 2 als Edukte



2

mit Alkoxysilanen $X_mSi(OR')_n$, vorzugsweise $XSi(OR')_3$, unter Basenkatalyse, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X darstellen kann und R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Funktionalisierung unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane ist aber nicht auf Substrate der Struktur 2 beschränkt, sondern kann generell zur Umsetzung und damit zur Derivatisierung aller unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit verschiedensten Alkoxysilanen eingesetzt werden, wobei die Alkoxysilane ein, zwei, drei oder vier Alkoxygruppen am Si-Atom besitzen können. Die durch die erfindungsgemäße Umsetzung gebildeten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane müssen nicht die Struktur 1 aufweisen, sondern können sowohl einfach als auch mehrfach funktionalisiert sein, sie können gleiche oder verschiedene funktionelle Gruppen X besitzen, sie können sowohl vollständig als auch unvollständig kondensiert sein und weitere nicht abgesättigte Hydroxygruppen aufweisen. Als unvollständig kondensierte Silasesquioxane mit einer von der Struktur 2 abweichenden Struktur können z. B. Disilanol, Tetrasilanol, verschiedene, von den würfelförmigen T8-Bausteinen abweichende Käfigstrukturen aufweisende, unvollständig kondensierte Silasesquioxane oder bereits funktionalisierte unvollständig kondensierte Silasesquioxane eingesetzt werden, die allesamt mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens nun funktionalisiert werden können, wobei wiederum verschiedenste Strukturen entstehen können.

[0016] Zur Steuerung bzw. Beschleunigung der Reaktion ist es vorteilhaft, die Umsetzung in Gegenwart eines basischen Katalysators durchzuführen.

[0017] Als basische Katalysatoren werden bevorzugt zumindest solche aus der Gruppe OH^- , RO^- , $RCOO^-$, RNH^- , $RCONR^-$, R^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , NR_3 , R_3NO eingesetzt, wobei R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen kann. Besonders bevorzugt werden als basische Katalysatoren KOH , $NaOH$, $(C_2H_5)_4NOH$, $C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH$, $(CH_3)_4NOH$ und/oder $(C_2H_5)_3N$ eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ammoniumhydroxiden, wie z. B. $(C_2H_5)_4NOH$ als basischer Katalysator. Die Aufzählung dieser Beispiele soll die Erfindung in keiner Weise einschränken, da jedweder basische Katalysator verwendet werden kann.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass in der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion ein Stoffmengenverhältnis von unvollständig kondensiertem Silasesquioxan zur eingesetzten Base von 1000 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 100 : 1 bis 2 : 1 und besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 5 : 1 vorliegt.

[0019] Es kann vorteilhaft sein, die erfindungsgemäße Umsetzung unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen in Lösung durchzuführen. Als Lösungsmittel kann sowohl ein polares Solvens als auch ein unpolares Solvens verwendet werden.

[0020] Bevorzugt werden Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Säuren, Ester, Anhydride, Alkane, Aromaten und Nitrile, besonders bevorzugt werden Alkohole, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol und Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von THF, Aceton, Methanol und Ethanol, insbesondere von THF als Lösungsmittel. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

[0021] Die Konzentration der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane, insbesondere der unvollständig kondensierten Silasesquioxane der Struktur 2 in der Reaktionslösung beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Beginn der Reaktion bevorzugt von 0.01 mol/l bis 10 mol/l, besonders bevorzugt von 0.1 mol/l bis 2 mol/l und ganz besonders bevorzugt von 0.2 bis 1 mol/l.

[0022] Es kann vorteilhaft sein, wenn die Konzentration des Alkoxysilans $X_mSi(OR')_n$ in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Beginn der Reaktion die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans übersteigt. Es ist ausreichend, wenn der Alkoxysilanüberschuss gering gehalten wird, jedoch ist ebenso der Einsatz eines deutlichen Überschusses an Alkoxysilan $X_mSi(OR')_n$ möglich. Bevorzugt weist die Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion einen molaren Überschuss an Alkoxysilan im Vergleich zum unvollständig kondensierten oligomeren Silases-

quioxan von bis zu 100%, vorzugsweise von 0,02 bis 20%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5% auf.

[0023] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt wird. Teilweise reichen aber auch die vorhandenen Spuren an Wasser im Lösemittel aus bzw. erfolgt die Reaktion bzw. der erfindungsgemäße Umsatz ohne das Vorhandensein von Wasser zu Beginn der Reaktion. Bevorzugt beträgt das Stoffmengenverhältnis von Wasser zum unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan zu Beginn des Umsatzes von 1000 : 1 bis 0,1 : 1, vorzugsweise von 100 : 1 bis 0,5 : 1, besonders bevorzugt von 10 : 1 bis 1 : 1.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. bei Temperaturen von -50 bis 300°C durchgeführt werden, bevorzugt ist eine Temperatur von 0 bis 200°C. Besonders bevorzugt wird die Reaktion bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C durchgeführt. Es ist durchaus möglich, die Temperatur während des erfindungsgemäßen Umsatzes zu variieren. So kann z. B. die Absenkung der Temperatur zum Ende der Reaktion hin, um das Produkt möglichst vollständig zu isolieren, vorteilhaft sein.

[0025] Die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane, insbesondere die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Struktur 1 können z. B. für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren eingesetzt werden. Es ergibt sich für diese Silasesquioxane also ein breites Anwendungsfeld.

[0026] Die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 können außerdem zur Verbesserung der Klebe- und Verbundeigenschaften, der rheologischen Eigenschaften und/oder der Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in Polyolefinen, in amorphen Polyalphaolefinen, in Polyamiden, in Copolyamiden, in Polyamidcompounds, in Polyestern, in Copolyestern, in Polyacrylaten, in Polymethacrylaten, in Polycarbonaten, in Polyurethanen, in Phenolharzen, in Epoxidharzen, in Polysiloxanen, in Polysilanen, in Kautschuk, in Kautschukcompounds, in Polyvinylchlorid, in Vinylchloridcopolymeren, in Polystyrol, in Copolymeren des Styrols, in ABS-Polymeren und Olefinco- und -terpolymeren verwendet werden.

[0027] Ebenso können die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms eingesetzt werden.

[0028] Da zum einen über die R-Gruppe der physikalische Charakter der Silasesquioxane, zum andern über die funktionelle Gruppe X die chemische Reaktivität der Silasesquioxane breit variiert werden kann, ist eine Modifizierung aller gängigen Polymeren möglich. Die Modifizierung der Polymere durch die funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane kann durch Blending, Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation erfolgen. Hierbei ermöglichen die durch das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren eingeführten funktionellen Gruppe X die chemische Verankerung des oligomeren Silasesquioxans an Polymeren durch Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation.

[0029] Durch die Modifizierung mit geeigneten oligomeren Silasesquioxanen können die rheologischen Eigenschaften, die Klebe- und Verbundeigenschaften sowie die Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in einer Vielzahl von Polymeren günstig beeinflusst werden. Solche organischen Polymere wie z. B. Polyolefine, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polysiloxane, Polysilane, Phenolharze, Epoxidharze, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymere, Polystyrol und Copolymere des Styrols, ABS-Polymere und Kautschuke können durch Blending, Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation mit den funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen modifiziert werden. Ebenso können die funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane zur Modifizierung von Polymeroberflächen eingesetzt werden, auf denen sie physikalisch oder aber auch über die funktionellen Gruppen X chemisch verankert werden. Die resultierenden Polymere können beispielsweise in Form von Coatings, Lacken, spritzgegossenen oder extrudierten Formteilen, kalandrierten Folien, Schmierstoffen, Klebstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Fasern, Glasfasern oder Verpackungsmaterialien Anwendung finden. Daneben können sie als bioaktive und fungizide Produkte, für Elektronikmaterialien, in der Raumfahrt und zur Herstellung medizinischer Prothesen verwendet werden.

[0030] Die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane zur Polymermodifizierung ist von Vorteil, da sie in den resultierenden Polymeren die Glas-, Zersetzungs- und damit die Gebrauchstemperatur erhöhen, die Reißfestigkeit, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit und mechanische Härte erhöhen, die Dichte erniedrigen, die Wärmeleitfähigkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizient und die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität erniedrigen, die Oberflächenspannung und Adhäsion verändern, die Entflammbarkeit, Brennbarkeit und Hitzeentwicklung herabsetzen, die O₂-Permeabilität, die Oxidations- und Korrosionsstabilität erhöhen, die Verarbeitung vereinfachen und Schrumpfungsprozesse eindämmen.

[0031] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane können nach gängigen Methoden weiter derivatisiert werden und auch als Ausgangsverbindungen für Katalysatoren dienen. Sie können dabei durch Umsetzung mit Metallverbindungen homogene und heterogene Katalysatoren ausbilden, welche ihrerseits für Oxidationen, Metathese, C-C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisation, Polymerisation, Additionen, Reduktionen, Eliminierungen, Umlagerungen einsetzbar sind. Bevorzugt ist dabei die Umsetzung mit Metallverbindungen von Metallen der Nebengruppen inklusive der Lanthanoide und Actinoide und der 3. und 4. Hauptgruppe.

[0032] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

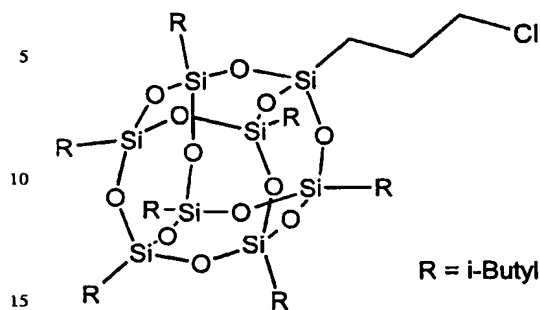
Beispiel 1

Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan

[0033] Zu einer Lösung von 10,0 g (12,6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20°C 2,4 ml (13,2 mmol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0,5 ml Et₄NOH (35% Lösung in H₂O, 1,2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende weiße Suspension wird mit 100 ml MeOH versetzt.

DE 101 56 619 A 1

Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit zweimal 50 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.0 g (60% Ausbeute) 3 als weißes Pulver.



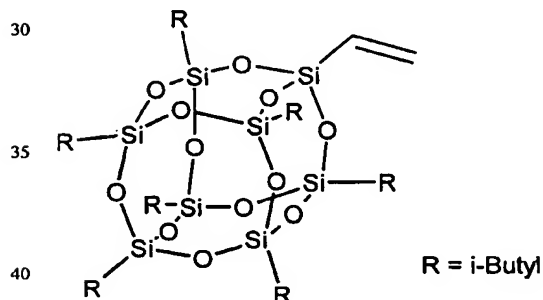
3

20

Beispiel 2

Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit Vinyltrimethoxysilan

25 **[0034]** Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20°C 2.0 ml (13.1 mmol) Vinyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35% Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende trübe Lösung wird mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.1 g (60% Ausbeute) 4 als weißes Pulver.



4

45

Beispiel 3

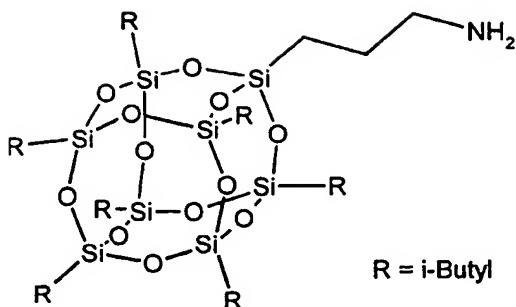
Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit 3-Aminopropyltriethoxysilan

50 **[0035]** Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20°C 3.0 ml (12.8 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35% Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol WO) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren werden 3.1 g (30% Ausbeute) 5 als weißes Pulver erhalten.

55

60

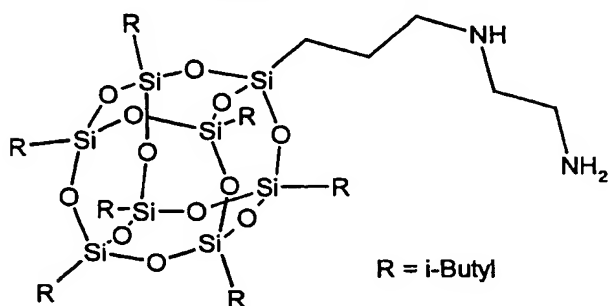
65

**5**

Beispiel 4

Reaktion von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ethylendiamin

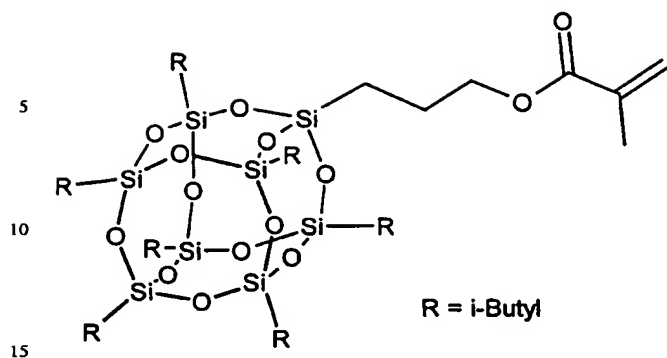
[0036] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20°C 2.8 ml (12.8 mmol) N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ethylendiamin gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Anschließend wird die leicht trübe Lösung mit 100 ml Acetonitril versetzt. Nach dem Abfiltrieren werden 0.7 g (7% Ausbeute) 6 als weißes Pulver erhalten.

**6**

Beispiel 5

Reaktion von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat

[0037] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20°C 3.0 ml (12.6 mmol) 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 4.0 g (70% Ausbeute) 7 als weißes Pulver.

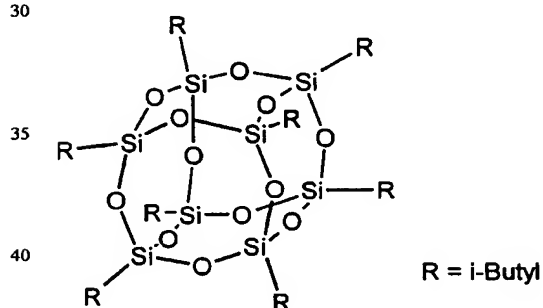


7

Beispiel 6

Reaktion von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit Isobutyltrimethoxysilan

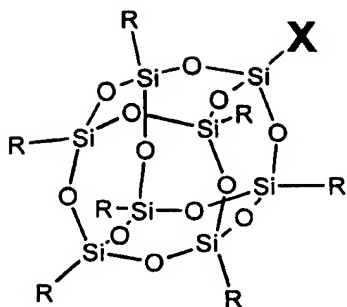
[0038] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20°C 2.5 ml Isobutyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35% Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende leicht trübe Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 4.0 g (40% Ausbeute) 8 als weißes Pulver.



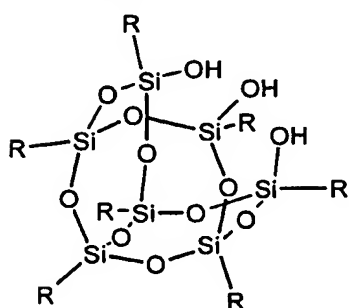
8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane, **dadurch gekennzeichnet**, dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit Alkoxysilanen unter Basenkatalyse durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkoxysilane Verbindungen der Formel $\text{X}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$ eingesetzt werden, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, und/oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellt und m und n Werte von 1 bis 3 einnehmen können mit der Maßgabe, dass die Summe aus m und n 4 ergibt.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass funktionalisierte oligomere Silasesquioxane der Struktur 1

**1**

durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 2

**2**

mit Alkoxysilanen XSi(OR)_3 unter Basenkatalyse hergestellt werden, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X darstellen kann und R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator zumindest einer aus der Gruppe, die OH^- , RO^- , RCOO^- , RNH^- , RCONR^- , R , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , NR_3^- und R_3NO umfasst, eingesetzt wird, wobei R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen kann.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator KOH , NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ und/oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzen von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen mit Alkoxysilanen in Lösung erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel halogenfreie Systeme ausgewählt Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ethern, Säuren, Estern, Anhydriden, Alkanen, Aromaten und Nitrilen oder deren Mischungen eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel THF, Aceton, Methanol und Ethanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel THF verwendet wird.

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans in der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion von 0,01 mol/l bis 10 mol/l beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans in der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion von 0,2 mol/l bis 1 mol/l beträgt.

DE 101 56 619 A 1

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans zum basischen Katalysator von 1000 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans zum basischen Katalysator von 20 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Umsatz in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von Wasser zu dem unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan zu Beginn des Umsatzes von 1000 : 1 bis 0.1 : 1 beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Wasser zu dem unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan von 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane bei einer Temperatur von -50°C bis 300°C durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C durchgeführt wird.

21. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

22. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

23. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 zur Verbesserung der Klebe- und Verbundeigenschaften, der rheologischen Eigenschaften und/oder der Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in Polyolefinen, in amorphen Polyalphaolefinen, in Polyamiden, in Copolyamiden, in Polyamidcompounds, in Polyestern, in Copolyestern, in Polyacrylaten, in Polymethacrylaten, in Polycarbonaten, in Polyurethanen, in Phenolharzen, in Epoxidharzen, in Polysiloxanen, in Polysilanen, in Kautschuk, in Kautschukcompounds, in Polyvinylchlorid, in Vinylchloridcopolymeren, in Polystyrol, in Copolymeren des Styrols, in ABS-Polymeren und Olefinco- und -terpolymeren.

24. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.